

УДК 661.631.6

**Т. Василінич, канд. техн. наук**

*Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського*

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВЗАЄМОДІЇ ПРИРОДНИХ ФОСФАТІВ З ГІДРОСУЛЬФАТАМИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ**

**Резюме.** Досліджено вплив різних параметрів, зокрема температури, тривалості, витрати сировинних компонентів на розклад трикальційфосфату в процесі одержання РК – мінеральних добрив. Показана можливість заміни сульфатної кислоти на природні сульфати лужних металів у процесах переробки традиційної і забалансованої фосфатної сировини. На основі кінетичного аналізу експериментальних досліджень встановлено, що отримання мінеральних добрив перебігає в дифузійній області.

**Ключові слова:** фосфати, гідросульфати лужних металів, добрива.

**T. Vasylinych**

## **THE RESEARCH OF INTERACTION PROCESS OF NATURAL PHOSPHATES WITH HIDROSULFATES OF ALKALINE METALS**

**The summary.** Influence of different parameters, in particular temperature, duration, charges of raw material components on the resolution of triple calcium-phosphate in the process of receipt of PK – mineral fertilizers were investigated. The possibility of replacement is a sulfate of acid on the natural sulfates of alkaline metals in the processes of processing of traditional and low-grade phosphatic raw material. On the basis of kynetic analysis of the experemental research was determined that getting of mineral fertilizers passes at diffusive field.

**Key words:** phosphates, gidrosulfate alkaline metals, fertilizers.

**Вступ.** Різке зниження рівня застосування мінеральних добрив в Україні призвело до підвищення агрохімічної деградації ґрунтів, тобто до прискорення збіднення їх на елементи живлення, підвищення кислотності, погіршення гумусного стану і поживного режиму. Дефіцит балансу поживних речовин (особливо фосфору і калію) у ґрунтах перевищує нижню екологічно допустиму межу у 2-3 рази. В Україні відсутня фосфорна галузь виробництва, а також високоякісна фосфатна сировина. Значні поклади зернистих фосфоритів розміщені на Волині, Рівненщині, в Тернопільській області, а запаси жовтових фосфоритів – у Донецькій, Луганській, Сумській та інших областях. Однак вітчизняні фосфатні руди характеризуються низьким вмістом  $P_2O_5$  (4–10%) та наявністю значної кількості кремнистих, глинистих та інших домішок. Існуючі методи переробки фосфоритів і апатитів на добрива з використанням кислот є доцільними для високоякісної сировини [1]. У той же час в Україні є потужне джерело сировини для виробництва безхлоридних калійно-магнієвих і комплексних добрив – Прикарпатське родовище полімінеральних калійних руд, розвідані й прогнозовані запаси яких становлять 7,7 млрд.т. Прикарпатські калійні руди є полімінеральними, містять понад 20 видів хлоридних, хлоридно-сульфатних і сульфатних мінералів калію, натрію, магнію і кальцію. Сучасна галургійна технологія переробки цих руд характеризується низьким ступенем вилучення корисних елементів і значна частина вихідної руди у вигляді нерозчинного залишку направляється на сховище [2]. Використовуючи сульфатний аніон, який викидається у хвостосховища при переробці калійних руд, можна отримувати складні мінеральні добрива із частковою заміною

сульфатної кислоти. Технологія переробки калійних руд Прикарпаття повинна бути комплексною, що дозволить отримувати різноманітні добрива та цінні для промисловості продукти.

### Матеріали й методи. Результати та їх обговорення

**Мета роботи** полягає в дослідженні використання кислих солей лужних металів у виробництві складних фосфоровмісних мінеральних добрив. Досліджено вплив кінетичних параметрів – температури, тривалості процесу, концентрацій реагентів та їх витрат на ступінь розкладу фосфориту гідросульфатами лужних металів та їх сумішами із сульфатною кислотою. Експериментальні дослідження були проведені з використанням карбонатних фосфатних руд Незвиського родовища. Зразки шихт готувалися з урахуванням наявності у фосфориті підвищеного вмісту CaO. Експерименти проводили в реакторі протягом 20–60хв із використанням співвідношення:  $\text{KHSO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 0 \div 0,5$ ,  $\text{CaO} : \text{SO}_4^{2-} = 1 : 0,65 \div 0,7$ . У готовому продукті визначали загальний вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$ , засвоювану та водорозчинну форми  $\text{P}_2\text{O}_5$  і  $\text{K}_2\text{O}$ , а також ступінь перетворення  $\text{P}_2\text{O}_5$  і  $\text{K}_2\text{O}$ .

Швидкість розкладу фосфатної сировини 70% розчином гідросульфатів з  $\text{H}_2\text{SO}_4$  є досить висока при будь-яких співвідношеннях пульпи (табл. 1). Повного ступеня перетворення  $\text{P}_2\text{O}_5$  фосфатної пульпи не досягнуто. Це пов'язано з тим, що процес дозрівання протікає в твердофазному агрегатному стані. Для збільшення швидкості переходу  $\text{P}_2\text{O}_5$  в засвоювану форму необхідно створення умов підвищення рухливості іонів. Можна очікувати, що при внесенні таких добрив у ґрунт наявність ґрунтових вод буде сприяти прискоренню засвоєння такого мінерального добрива. Залишковий вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  в кількості 20÷25% необхідно віднести до добрива пролонгованої дії.

Таблиця 1. Вплив співвідношення гідросульфатів лужних металів і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\tau=40$ хв,  $t = 130^\circ\text{C}$ , тривалість дозрівання 20 діб) на розкладання фосфориту

Склад пульпи, %		Вміст $\text{P}_2\text{O}_5$ у продукті з $\text{NaHSO}_4$ , %			Вміст $\text{P}_2\text{O}_5$ у продукті з $\text{KHSO}_4$ , %		
Гідросульфат	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{P}_2\text{O}_5$ заг.	$\text{P}_2\text{O}_5$ засв.	$\varepsilon$	$\text{P}_2\text{O}_5$ заг.	$\text{P}_2\text{O}_5$ засв.	$\varepsilon$
100	0	10,12	5,27	52,08	10,68	5,89	55,15
90	10	10,55	5,86	55,55	11,01	6,48	58,86
80	20	11,15	6,71	60,18	11,28	7,25	64,27
50	50	11,68	7,66	65,58	11,90	8,32	69,92

Швидкість процесу взаємодії  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  з  $\text{KHSO}_4$  залежить від ряду факторів і може лімітуватися хімічною реакцією, зовнішньою або внутрішньою дифузією [4]. Залежно від області протікання процесу ступінь перетворення ( $\varepsilon$ )  $\text{P}_2\text{O}_5$  із нерозчинної форми в розчинну зв'язана з часом такими рівняннями:

а) для області зовнішньої дифузії

$$\tau_1 = \tau_n \cdot \varepsilon, \quad (1)$$

для частинок із радіусом  $R$  та

$$\tau_n = \frac{\rho R_0 \varepsilon}{3 \beta C}, \quad (2)$$

для частинок із радіусом  $R_0$ ;

б) для області внутрішньої дифузії

$$\tau_2 = \tau_n \cdot [1 - 3(1 - \varepsilon)^{2/3} + 2 \cdot (1 - \varepsilon)], \quad (3)$$

а для  $R_0$

$$\tau_n = \frac{\rho R_0^2}{6 DC}; \quad (4)$$

в) для кінетичної області

$$\tau_3 = \tau_n [1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}] \quad (5)$$

для частинок радіуса  $R$ , а для частинок із початковим радіусом  $R_0$

$$\tau_n = \frac{\rho R_0}{kC}, \quad (6)$$

де  $\tau_n$  – повний час перетворення;

$\rho$  – густина частинок;

$C$  – концентрація відновника;

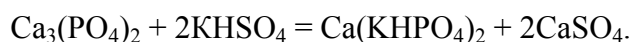
$k$  – константа швидкості реакції;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі;

$D$  – коефіцієнт дифузії;

$\varepsilon$  – ступінь перетворення фосфатної шихти.

Залежно від умов (температура, розмір частинок, тип реактора та ін.) гетерогенний процес може переходити з однієї області в іншу. Отже, процес отримання складних фосфоровмісних мінеральних добрив може бути представлений з достатнім ступенем точності як частинка з неваємодіючим ядром. Залежно від умов процесу та чи інша стадія може бути визначаючою. Загальна швидкість процесу визначається швидкістю взаємодії  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  з  $\text{KHSO}_4$  згідно з реакцією



На основі рівнянь (1–5) обчислюємо відношення часу взаємодії з твердими частинками шихти до часу їх повної взаємодії.

Розраховані результати залежності  $\tau/\tau_n$  від ступеня перетворення компонентів шихти в кінцеві продукти наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Залежність ступеня перетворення  $\text{P}_2\text{O}_5$  від тривалості процесу ( $t = 130^\circ\text{C}$ , співвідношення  $\text{KHSO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$ )

Тривалість процесу, хв	20	30	40	50	60
Ступінь перетворення, %	56,70	61,33	65,02	65,57	66,13
$\tau_1/\tau_n$	0,57	0,61	0,65	0,66	0,66
$\tau_2/\tau_n$	0,15	0,18	0,21	0,22	0,22
$\tau_3/\tau_n$	0,25	0,27	0,30	0,31	0,31
$\tau_{\text{експ.}}/\tau_n$	0,33	0,50	0,66	0,83	1,0

Із аналізу таблиці 2 можна зробити висновок, що процес взаємодії  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  з  $\text{KHSO}_4$  лімітується стадією внутрішньої дифузії. Відповідно до встановлених вище залежностей, процес прискорюється за умови підвищення температури, збільшення концентрації, зменшення розмірів частинок і збільшення ступеня перемішування компонентів шихти. На підставі рівнянь (1–5) також можна констатувати, що інтенсивність процесу, який проходить у дифузійній області, значною мірою залежить від гранулометричного складу компонентів шихти. Отже, для інтенсифікації досліджуваного процесу доцільно збільшувати концентрацію гідросульфату і сульфатної кислоти в одиниці об'єму пульпи. Проте можливості для використання цього фактора інтенсифікації обмежені. Збільшення інтенсивності процесу забезпечується також дрібнодисперсним складом шихти. З цією метою використовували компоненти шихти з розміром частинок менше 0,1 мм. Забезпечивши інтенсивне перемішування частинок шихти та використовуючи реактори різних конструкцій, можна досягти достатньо високої швидкості процесу.

Для підтвердження кінетики процесу взаємодії  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  з гідросульфатами лужних металів використовували рівняння Єрофєєва [5]

$$\varepsilon = 1 - e^{-k \cdot \tau^n}, \quad (7)$$

де  $\varepsilon$  – ступінь перетворення;

$\tau$  – час;

$k$  – константа швидкості.

Для оцінки параметрів  $n$  і  $k$  рівняння потрібно двічі прологарифмувати. Прологарифмувавши рівняння (7), отримаємо

$$n \cdot \ln \tau = \ln 1/k + \ln [-\ln(1 - \varepsilon)]. \quad (8)$$

Якщо відомі ступені розкладу  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  за різні проміжки часу, то у випадку правильності вибраного механізму, на основі якого виведено рівняння Єрофєєва, дослідні точки на графіку в логарифмічних координатах повинні розміститися на прямих лініях. Кутовий коефіцієнт (тангенс кута) цих ліній дорівнює параметру  $n$ , а величина відрізка на осі ординат (при  $\ln \tau = 0$ ) дає значення  $\ln k$  [4, 5]. На рис.1 зображена зміна ступеня розкладу  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  з часом у координатах  $\ln [-\ln(1 - \varepsilon)] - \ln \tau$  за температур 383–423К.

Як бачимо з рисунка, залежність дійсно має лінійний характер. Константу швидкості реакції можна визначити графічно, з рис. 1, за умови

$$K = -\ln(1 - \varepsilon_{\tau=1}). \quad (9)$$

Визначені з рис. 1 значення констант швидкості за температури 383–423К наведені в табл. 3.

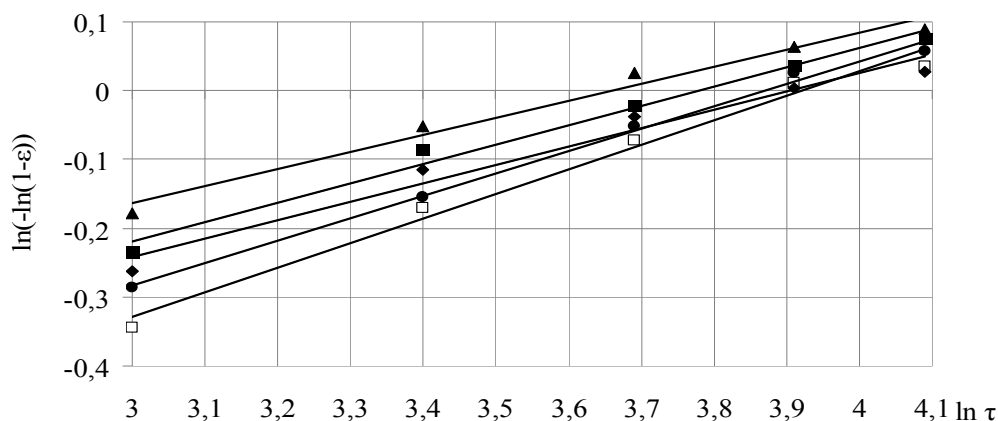


Рисунок 1. Зміна ступеня перетворення трикальційфосфату з часом у логарифмічних координатах за температури:  $\square$  – 383К;  $\bullet$  – 393К;  $\blacktriangle$  – 403К;  $\blacksquare$  – 413К;  $\blacklozenge$  – 423К

Залежність константи швидкості процесу розкладу від температури описується рівнянням Арреніуса. В логарифмічній формі це рівняння можна записати

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A. \quad (10)$$

Одним із критеріїв, що вказує на зміну області протікання процесу, є залежність  $\ln k - 1/T$ . Ця залежність прямолінійна, якщо процес протікає в одній області і має перегин у випадку переміщення в іншу область. Побудована залежність константи швидкості реакції розкладу трикальційфосфату від температури в координатах  $1/T - \ln k$  (рис.2). Як бачимо з рис. 2, залежність  $\ln k$  від  $1/T$  не є прямолінійною, а має перегин, яким розбивається на два температурні інтервали.

Таблиця 3. Залежність константи розкладу  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  від температури

$T, K$	$\ln k$	$k, c^{-1}$
383	-1,353	0,2585
388	-1,247	0,2874
393	-1,131	0,3227
398	-1,02	0,3606
403	-0,888	0,4115
408	-0,934	0,3930

413	-0,954	0,3852
418	-0,956	0,3844
423	-1,036	0,3549

Для інтервалу 383 – 403К залежність описується рівнянням прямої  $\ln K = \frac{-2031,5}{T} + 8,32$ , коефіцієнт кореляції 0,9873.

За рівняннями прямої для інтервалу 383 – 403 К можна визначити енергію активації. Енергія активації пропорційна  $\tan \varphi$  ( $\varphi$  – кут нахилу прямої до осі абсцис). Енергія активації ( $E_a$ ) визначена графічним способом, дорівнює 16,28 кДж/моль (для температурного інтервалу 383 – 403К). Отже, гетерогенний процес відбувається в дифузійній області.

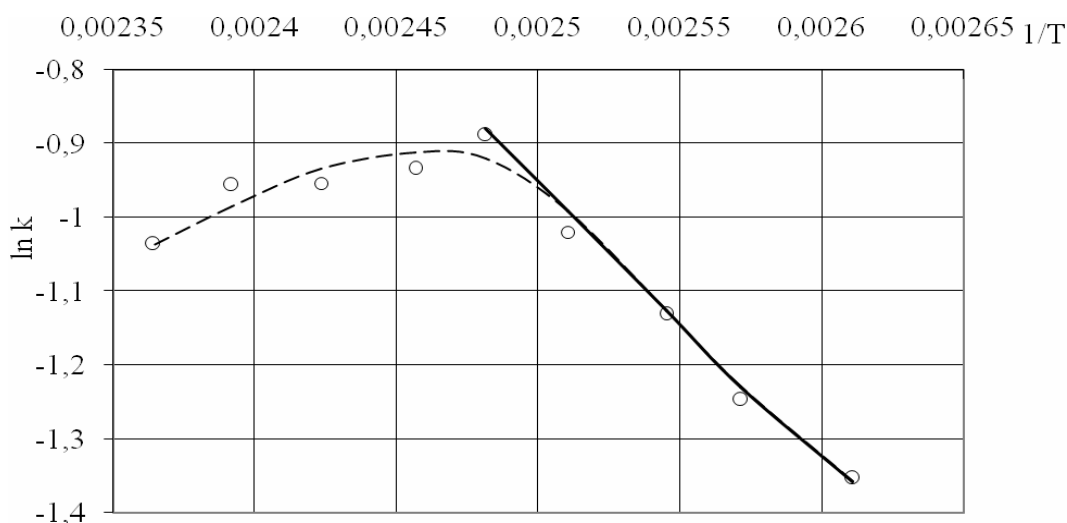


Рисунок 2. Залежність логарифму константи швидкості реакції розкладу  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  від  $1/T$

Нелінійні графіки Арреніуса ділять на дві категорії: випуклі (або спадаючі) криві, що відповідають зміні лімітуючої стадії послідовних реакцій, та вгнуті (або зростаючі) криві, що відповідають паралельним реакціям з різною енергією активації. Тому автори деяких літературних джерел [5] рекомендують розбити криву на дві частини, кожна з яких наближається до лінійної залежності, і таким чином отримати приблизні активаційні параметри для різних стадій. Коли ж різниця енергій активації не дуже значна, щоб криву розбивати на дві прямі лінії, то активаційні параметри розраховують складнішими методами.

За константами швидкості реакції розраховано температурні коефіцієнти. Середнє значення температурного коефіцієнта для діапазону температур 383–403К становить 1,24. Відомо, що величина температурного коефіцієнта для дифузійних процесів розчинення коливається в межах 1,1–1,5, а для недифузійних – приблизно 2,0.

**Висновки.** На основі кінетичного аналізу виявлено, що отримання складних РК-добрих протікає в дифузійній області і лімітується дифузійними факторами.

Результати досліджень свідчать про те, що висококарбонатні фосфатні руди можна використовувати для отримання мінеральних добрив. Запропонований метод отримання мінеральних добрив дає можливість ліквідувати утворення великих кількостей важкорозчинних відходів – лангбейнітів і полігалітів у процесі переробки

калійно-магнієвих сульфатних мінералів, покращує екологію навколишнього середовища за рахунок зменшення шкідливих стоків, розширює сировинну базу для отримання безхлорних калійних добрив.

#### **Література**

1. Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України [Текст] / С.В. Вакал, І.М. Астрелін, М.О. Трофіменко, О.Є. Золотарьов. – Суми: Собор, 2005. – 80 с.
2. Лунькова, Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд [Текст] / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.
3. Забалансові фосфатні руди. Дослідження процесу переробки [Текст] / Р.Д. Крикливий, Т.М. Василінич, Г.В. Сакалова, Д.І. Крикливий // Хімічна промисловість України. – 2006. – №6 – С.16–18.
4. Продан, Е.А. Неорганическая топочимия [Текст] / Е.А. Продан. – Минск: Наука и техника, 1986.–240с.
5. Розовский, Ф.Я. Кинетика топочимических реакций [Текст] / Ф.Я. Розовский. – М.: Химия, 1974.–224с.

*Отримано 14.04.2011*